

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS.

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 5 :</b> <b>C08G 18/10, 18/48</b> <b>C09J 175/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 93/09158</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 13. Mai 1993 (13.05.93)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP92/02438 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 23. Oktober 1992 (23.10.92)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 41 36 490.2      6. November 1991 (06.11.91) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bayerwerk, D-5090 Leverkusen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MECKEL, Walter [DE/DE]; Zonser Strasse 9, D-4040 Neuss (DE). HÄNSEL, Eduard [DE/DE]; Florastrasse 18, D-4018 Langenfeld (DE). GANSTER, Otto [DE/DE]; Droste-Hülshoff-Strasse 5, D-5068 Odenthal (DE). BÜCHNER, Jörg [DE/DE]; Seelsheide 17, D-5060 Bergisch Gladbach (DE).		<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; Bayerwerk, D-5090 Leverkusen (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> SOLVENTLESS COATING SYSTEMS  <b>(54) Bezeichnung:</b> LÖSUNGSMITTELFREIE BESCHICHTUNGSSYSTEME  <b>(57) Abstract</b> <p>The present invention relates to solventless coating and adhesive systems providing low migration values shortly after manufacture of prepolymers containing polyoles and isocyanate groups in an isocyanate to hydroxyl group ratio of 1.05:1 to 2.0:1 in which the prepolymers containing isocyanate groups consist of polyole mixtures with an average functionality of 2.05 to 2.5 with at least 90 mol % secondary hydroxyl groups and di-isocyanates with variously reactive isocyanate groups in an isocyanate to hydroxyl group ratio of 1.6:1 to 1.8:1.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft lösungsmittelfreie, kurz nach der Herstellung niedrige Migrationswerte liefernde Beschichtungssysteme und Klebstoffsysteme aus Polyolen und Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,05 zu 1 bis 2,0 zu 1, wobei die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere aus Polyolgemischen der mittleren Funktionalität 2,05 bis 2,5 mit mindestens 90 Mol-% sekundären Hydroxylgruppen und Diisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,6 zu 1 bis 1,8 zu 1 aufgebaut sind.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

5

10

Lösungsmittelfreie Beschichtungssysteme

15 Sowohl aus ökologischen als auch ökonomischen Gründen  
geht der Trend immer mehr zu lösungsmittelfreien Be-  
schichtungssystemen. Um das gesetzte hohe Niveau der  
derzeitigen lösungsmittelhaltigen Produkte auch nur  
annähernd zu erreichen, sind in den letzten Jahren viele  
20 Versuche unternommen worden, die Schwachstellen der lö-  
sungsmittelfrei anzuwendenden Beschichtungssysteme zu  
minimieren. Schwachstellen sind naturgemäß in der nicht  
zur Deckung zu bringenden Forderung nach niedrigem Mo-  
lekulargewicht, oder anders ausgedrückt niedrigen Vis-  
25 kosität, um den Verzicht auf Lösungsmittel überhaupt  
erst zu ermöglichen, und dem Wunsch nach der sofortigen  
Weiterverarbeitung der hergestellten Artikel, um auf  
eine aufwendige Lagerung und Kontrolle der Artikel zu  
verzichten. Leicht meßbare Größen in diesem Rahmen sind  
30 insbesondere die anfängliche Belastbarkeit durch Stress,  
die sich als Anfangsfestigkeit beschrieben läßt, die di-  
rekte Weiterverarbeitungsprozesse erst nach Erreichen  
einer gewissen Größe erlaubt.

35

5 Schwieriger zu beurteilende Kriterien sind die bei Verwendung von niedermolekularen Verbindungen auftretenden Probleme, die sich unter dem Sammelbegriff der Migration zusammenfassen lassen. Hierbei handelt es sich um die Wanderung von niedermolekularen Verbindungen aus der Beschichtung heraus in die Umgebung. Als Hauptverursacher für die Migration werden die monomeren Diisocyanate  
10 oder eventuelle niedere Oligomere angesehen.

Diese Migration kann zu Beeinträchtigungen, ja in Extremfällen zur vollständigen Verhinderung der Weiterverarbeitung führen. Insbesondere bei Produkten, die dem Kontakt mit Lebensmitteln ausgesetzt sind, werden vom Gesetzgeber strengste Auflagen vorgegeben, denen die hergestellten Artikel genügen müssen, da von diesen migrationsfähigen Verbindungen oder deren Abbauprodukten  
15 unter Umständen gesundheitliche Gefährdungen ausgehen können. Außerdem kann sich aus den durch die Folien migrierten Monomeren durch Umsetzung mit umgebender Luftfeuchte eine Polyharnstoffschicht bilden, welche die Siegelfähigkeit der Polyethylenlamine erheblich beeinträchtigt und dadurch eine kraftschlüssige Verpackung unmöglich macht.  
20  
25

Ein wichtiges Teilgebiet in diesem Rahmen nehmen die Polyurethansysteme ein, die als Beschichtungs-, Dicht- und/oder Klebstoffe eine große Bedeutung erlangt haben. Hierunter stellt die Verwendung der Polyurethane als Klebstoffe für die Herstellung von Verbundfolien einen bedeutenden Anteil dar.  
30

35

Die Herstellung von Verbundfolien für die Verpackungsindustrie nimmt einen immer stärkeren Umfang an, da durch die Kombination von verschiedenen Folien eine Verbundfolie mit Eigenschaften nach Maß aufgebaut werden kann. Polyurethane sind die Klebstoffe der Wahl, da sie eine gute Verbundhaftung der Folien untereinander gewährleisten, geruchsfrei sind und wegen ihrer Transparenz keine optische Beeinträchtigung der zu verpackenden Güter bewirken und hohe thermische Verbundstabilitäten gewährleisten können.

Es besteht also in der Industrie der Wunsch nach Systemen, die die oben gestellten Bedingungen, nämlich bei möglichst niedrigen Viskositäten weitgehend migrationsfreie Beschichtungssysteme mit hoher Anfangsfestigkeit zu geben, erfüllen, beziehungsweise nahe kommen. Der Weg der Wahl sind Zweikomponentensysteme, die von niedermolekularen Polyolen und Polyisocyanaten ausgehend auf dem Substrat das polymere Polyurethan erzeugen. Zum raschen Erreichen der End Eigenschaften werden Systeme mit einer über zwei liegenden Gesamtfunktionalität angestrebt, um durch Verzweigung schnell ein hochmolekulares System zu erreichen.

Auf der Polyolseite lassen sich geeignete Produkte relativ leicht bereitstellen, während die Herstellung geeigneter Polyisocyanate noch große Schwierigkeiten bereitet. Da bei den Zweikomponentensystemen immer mit einem Isocyanatüberschuß gearbeitet wird, und somit Isocyanatgruppen enthaltende Komponenten am Ende der Reaktion

- 5       im Überschuß vorliegen und anschließend nur durch Reaktionen mit der immer vorhandenen Luft- und/oder Substratfeuchtigkeit abreagieren, können diese bis zur endgültigen Isocyanatfreiheit zu Migrationen Anlaß geben.
- 10       In der Patentliteratur finden sich viele Beispiele, die sich mit dieser Problematik auseinandersetzen. Die besten Ansatzpunkte zur Lösung sind der Einsatz von Polyisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen, die eine weitgehende Minimierung der niedermolekularen Spezies gewährleisten, aber noch Wünsche
- 15       offen lassen. So stellt das Abdestillieren, beziehungsweise Extrahieren von Monomeren einen gangbaren, aber technisch aufwendigen Schritt dar, der zudem im Falle der Destillation nur bei leicht flüchtigen Substanzen
- 20       zum Erfolg führt, und auch hier noch ein, wenn auch geringer Restmonomergehalt im Produkt verbleibt.
- Es wurde auch die spezifische Reaktion der Monomeren mit monofunktionellen Alkoholen vorgeschlagen (DE-
- 25       OS 2 414 391, DE-OS 2 414 413), die jedoch noch Wünsche offen läßt, da diese Reaktion nicht für alle Anwendungsbereiche erfolgreich ist, da sie zu einem Verlust an Funktionalität führt und durch Reaktion der Monomeren mit dem niedermolekularen Monoalkohol ein niedermolekulares, eventuell migrationsfähiges Produkt gebildet
- 30       wird. In der EP-Patentschrift 150444 wird die Verwendung von Polyisocyanatgemischen vorgeschlagen, die zwar die Minimierung von leichtflüchtigem Toluylendiisocyanat bewirkt, aber auf der anderen Seite monomeres 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat einführt, was keine vollständig
- 35

5 befriedigende Lösung darstellt, auch verursacht die Herstellung solcher Produkte einen bedeutenden analytischen Aufwand, da der Erfolg des Verfahrens nur bei Einhaltung bestimmter Randbedingungen in Bezug auf den Isocyanatgehalt vor Zugabe des zweiten Diisocyanates gegeben ist.

10

Es besteht demnach nach wie vor der Wunsch nach Systemen mit niedriger Viskosität, die gute Anfangsfestigkeiten aufweisen und nach Herstellung in kurzer Zeit migrationsfreie Produkte ergeben.

15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit lösungsmittelfreie, kurz nach der Herstellung niedrige Migrationswerte liefernde Beschichtungssysteme und Klebstoffsysteme aus Polyolen und Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,05 zu 1 bis 2,0 zu 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere aus Polyolgemischen der mittleren Funktionalität 2,05 bis 2,5 mit mindestens 90 Mol.-% sekundären Hydroxylgruppen und Diisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,6 zu 1 bis 1,8 zu 1 aufgebaut sind.

20

25

30 Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der genannten Systeme zur Herstellung von flexiblen Folienverbunden.

35 Es hat sich überraschend gezeigt, daß sich die Verzweigung im Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren besonders günstig auswirkt und daher solche Prepolymere



5 besonders für lösungsmittelfreie Systeme geeignet sind.  
Solche Systeme geben bereits nach kurzer Zeit migra-  
tionsfreie Beschichtungs-, Kleb- oder Dichtstoffe mit  
hoher Anfangsfestigkeit.

10 Bausteine für die erfindungsgemäßen Isocyanatgruppen  
enthaltenden Prepolymere sind unsymmetrisch substitu-  
ierte Diisocyanate, wie beispielsweise Alkylbenzoldi-  
isocyanate, bei denen eine Isocyanatgruppe orthoständig  
zur Alkylgruppe ist, vorzugsweise 2,4-Toluylendiisocya-  
15 nat, Diphenylmethandiisocyanate mit einem Gehalt von  
mindestens 90 % des 2,4'-Isomeren, alkylsubstituierte  
Diphenylmethandiisocyanate bei denen eine Isocyanat-  
gruppe in Nachbarschaft zu der Alkylgruppe steht (DE-  
OS 2 935 318) oder 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-  
20 1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI). Ganz besonders bevor-  
zugte Diisocyanate sind 2,4-Toluylendiisocyanat, Diphe-  
nylmethandiisocyanate mit mindestens 90 Gew.-% des 2,4'-  
Isomeren und IPDI.

25 Neben den Diisocyanaten werden vorzugsweise bi- und tri-  
funktionelle Polyester, Polyether und/oder Polyether-  
ester mit einem Molekulargewicht von 200 bis 6000, vor-  
zugsweise 400 bis 3000 eingesetzt, die in bekannter  
Weise aus aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbon-  
säuren, wie beispielsweise Adipinsäure und/oder ortho-,  
30 iso- und/oder Terephthalsäure und Glykolen wie Ethylen-,  
1,2-Propylen-, 1,4-, 1,3-Butylen- und/oder 1,6-Hexylen-  
glykol, oder auch Diethylenglykol, Neopentylglykol  
und/oder 1,4-Cyclohexandimethanol durch Schmelzkonden-  
sation erhalten werden, wobei mindestens 80 Mol.-% der  
35 Hydroxyfunktionen sekundärer Natur sein sollen.

5 Für das Erreichen der erfindungsgemäßen Verzweigung sind  
geringe Mengen an beispielsweise Trimethylolpropan oder  
Glyzerin mitzuverwenden.

10 Ebenfalls zu erwähnen sind hier Hydroxylpolyester der  
Kohlensäure und mit geringen Anteilen auch die 5-Hy-  
droxycaprinsäure.

15 Die Hydroxylpolyetherpolyole werden in bekannter Weise  
durch Anlagerung von Ethylen- und/oder Propylenoxid an  
vorwiegend bi- beziehungsweise trifunktionelle Starter  
wie beispielsweise Wasser, Ethylenglykol, Propylengly-  
kol, Bisphenol A beziehungsweise Trimethylolpropan oder  
Glyzerin erhalten. Polytetramethylenetherglykole sind  
ebenfalls einsetzbar. Auch bei den Polyetherpolyolen  
sind die Molekulargewichte in weiten Grenzen variierbar,  
20 bevorzugt wird ein Bereich von 200 bis 3000, besonders  
bevorzugt 250 bis 2500.

25 Polyetherester wie sie durch Reaktion der oben genannten  
Verbindungen aus der Klasse der Dicarbonsäuren, Glykole  
und Polyetherglykole erhalten werden (vergleiche DE-  
OS 3 437 915) sind ebenfalls einsetzbar.

30 Ganz besonders bevorzugt sind Polyetherpolyole mit vor-  
wiegend sekundären Hydroxylgruppen, die durch Propoxy-  
lierung der oben genannten Starter erhalten werden.

35 Die Funktionalität der gesamten Polyolmischung soll  
zwischen 2,05 und 2,50, vorzugsweise zwischen 2,06 und  
2,40 liegen und berechnet sich additiv aus der Summe

5 der Produkte aus den Molenbrüchen der Einzelkomponenten und ihrer Funktionalität. So ergibt sich beispielsweise eine Gesamtfunktionalität eines Polyolgemisches aus 1,5 Mol eines bifunktionellen und 0,5 Mol eines trifunktionellen Polyols zu:

10 
$$f = 1,5/(1,5+0,5)*2 + 0,5/(1,5+0,5)*3 = 2,25$$

Die Herstellung der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymers erfolgt in normalen Rührkesseln, indem bei Temperaturen von 40 bis 100, vorzugsweise 60 - 90°C die Polyole zu den Diisocyanaten zudosiert werden, und die Reaktion bis zur Erreichung eines konstanten Isocyanatgehalts von 0,8 bis 8,0, vorzugsweise 1,5 bis 7,5 Gew.-% geführt wird.

20 Es kann aber auch von Vorteil sein, daß die Reihenfolge der Polyole bei Verwendung von Polyolgemischen so erfolgt, daß die Polyole, die primäre Hydroxylgruppen und/oder eine über zwei liegende Funktionalität aufweisen zuerst mit den Diisocyanaten umgesetzt werden und dieses Voraddukt anschließend mit den restlichen Diolen, 25 die nun nur noch sekundäre Hydroxylgruppen aufweisen sollen, umgesetzt.

Die so hergestellten Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere stellen wertvolle Produkte dar, um in Kombination mit beliebigen Polyester- und/oder Polyether- und/oder Polyetheresterpolyolen, die beispielsweise noch Urethan- und/oder Harnstoffgruppen enthalten können mit gegebenenfalls niedermolekularen Polyolen zu Produkten

35

5 mit hoher Anfangsfestigkeit und niedrigen Migrations-  
werten reagieren, die als Beschichtungs-, Dicht- oder  
Klebstoffe Einsatz finden.

10 Besonders bevorzugte Polyole sind Polyesterpolyole mit  
einem Molekulargewicht von 500 bis 1500, die einen An-  
teil von mindestens 30 Mol-% an aromatischen Dicarbon-  
säuren, insbesondere Isophthalsäure enthalten und durch  
Mitverwendung von Trimethylolpropan einen geringen Ver-  
zweigungsgrad aufweisen.

15 Hierbei wird das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu  
Isocyanatreaktiven Gruppen zwischen 1,05 zu 1 und 2,0  
zu 1, vorzugsweise 1,1 zu 1 und 1,6 zu 1 gehalten.

20 Besonders sind diese Systeme zur Herstellung von Ver-  
bundfolien geeignet, die einen breiten Einsatz für die  
Verpackung von beispielsweise Lebensmitteln aller Art  
gefunden haben.

25 Die Mischung der Polyol- und Polyisocyanatkomponente ist  
naturgemäß nicht lagerfähig. Eine durch inniges Vermi-  
schen der Reaktionspartner hergestellte Mischung ist in  
der Regel bei 20°C und 50 % Luftfeuchtigkeit 0,25 bis  
12 Stunden verarbeitungsfähig, je nach Auswahl der Reak-  
tionspartner und der stöchiometrischen Mischungsver-  
30 hältnisse. Bevorzugt ist kontinuierliches, maschinell  
geregelttes Mischen der beiden Reaktionspartner kurz vor  
dem Zeitpunkt der Applikation auf die Folie. Je nach  
Viskosität der Reaktionspartner erfolgt das Mischen bei  
erhöhter Temperatur, um gut zu verarbeitende Viskosi-

35

5       täten zu erhalten. Möglich sind Verarbeitungstemperaturen bis 100°C, bevorzugt bis 80°C, besonders bevorzugt von 20 bis 50°C.

10       Die lösungsmittelfreie Applikation der Klebstoffmischung erfolgt durch eine Kombination von Auftrags-, Kaschier- und Wickelsystemen, wie zum Beispiel eine "VARICOATER LF"-Anlage der Fa. Windmüller und Hölscher, Lengerich oder eine "POLYTEST 440" LF-Kaschieranlage der Fa. Polyt

type in Freiburg, Schweiz.

15       Zu weiteren Einzelheiten der Herstellung von Verbundfolien vergleiche auch DE-OS 2 549 227 oder H. Hinsken in Kunststoffe 77, 461 (1987). Als Auftragsmenge werden, abhängig vom Auftragsverfahren, Folientyp und Bedingungen, wie z.B. Druckfarben, ca. 0,8 bis 8,0, bevorzugt 20       1,0 bis 4,0 g/m<sup>2</sup> Klebstoff aufgetragen.

      Als klebtechnische Hilfs- und/oder Zusatzstoffe kann die Mischung z.B. Reaktionsbeschleuniger, wie beispielsweise Zinn-IV-Verbindungen oder tertiäre Amine, Füllstoffe, 25       Weichmacher oder Gleitmittel und Pigmente enthalten.

      Möglich ist auch der Zusatz von dem Fachmann bekannten Stabilisatoren, Lichtschutzmitteln und Feuchtigkeitsadsorbentien. Zur Verbesserung bestimmter Klebeigenschaften können dem Klebstoff auch Haftvermittler, wie z.B. 30       Silane zugesetzt werden.

      Der Gegenstand der Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

35

Beispiele

5

Polyole

P-1

10 Polypropylenetherglykol vom Molekulargewicht 1000  
Hydroxylzahl 112            > 98 % sek. Hydroxylgruppen

P-2

15 Polypropylenetherglykol vom Molekulargewicht 215  
Hydroxylzahl 522            > 98 % sek. Hydroxylgruppen

P-3

20 Polypropylenethertriol vom Molekulargewicht 450  
Hydroxylzahl 375            > 98 % sek. Hydroxylgruppen

20 P-4

Hydroxylpolyester aus Adipinsäure und Isophthalsäure im  
molaren Verhältnis 1 zu 1 und Diethylenglykol vom Mole-  
kulargewicht 1000  
25 Hydroxylzahl 112, Säurezahl 0,7

P-5

Hydroxylpolyester vom Molekulargewicht 400 aus o-Phthal-  
säure und Diethylenglykol  
30 Hydroxylzahl 280, Säurezahl 0,6

30

P-6

Trimethylolpropan  
Hydroxylzahl 1250            Funktionalität 3,0

35

P-7

- 5     Hydroxylpolyester vom Molekulargewicht 1000 aus Adipin-  
säure und Neopentylglykol  
Hydroxylzahl 112, Säurezahl 0,8

10     Polyisocyanate

I-1

2,4-Toluylendiisocyanat

15     I-2

Diphenylmethandiisocyanat mit mehr als 92 % des 2,4'-  
Isomeren

I-3

- 20     1-Isocyanatomethyl-3-Isocyanato-1,5,5-trimethylcyclo-  
hexan (IPDI)

I-4

NCO-Prepolymer aus I-1 und P-2; NCO-Gehalt 20,5 %

25

Herstellung der Prepolymere

- 30     Die gesamte Polyolmischung wird zu der Diisocyanatmenge  
derart gegeben, daß die Temperatur zwischen 70 und 80°C  
liegt. Unter Rühren wird die Reaktion bis zum Erreichen  
eines konstanten NCO-Wertes zu Ende geführt.

35

		Polyol (g)	Funktio- nalität	Iso (g)	NCO/ OH	NCO (%)	Visko- sität (Pas/ 50°C)	Mono- mer geh. (%)
5								
10	A	548 P-1						
		76 P-2	2,1	316 I-1	1,73	6,1	17	0,04
		45 P-3						
15	B	406 P-1						
		129 P-2	2,1	502 I-2	1,73	6,01	140	0,4
		49 P-3						
20	C	530 P-1						
		102 P-2	2,0	299 I-1	1,72	6,07	13,1	0,03
	D	364 P-1						
		137 P-2	2,0	430 I-2	1,72	5,97	81,6	0,5

#### Herstellung der Klebstoffmischungen

25

Die Polyolkomponenten werden, wenn notwendig intensiv gemischt und mit der Polyisocyanatkomponente bei 40°C gemischt und sofort verarbeitet. Unter der Kennzahl (KZ) ist das molare Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen angegeben.

30

35



	Polyolkompo- nente (g)	OH- Zahl	Funktio- nalität	Polyisocyanat- komponente (g)	Funktionalität	KZ
M-1	90,2 P-4 9,8 P-5	128	2,0	220 A	2,1	1,40
M-1a	98,5 P-4 1,5 P-6	128	2,1	224 C	2,0	1,40
M-2	90,2 P-4 9,8 P-5	128	2,0	224 B	2,1	1,40
M-2a	98,5 P-4 1,5 P-6	128	2,1	225 D	2,0	1,40
M-2b	94,4 P-7 5,6 P-2	135	2,0	69 I-4	2,0	1,40

- 15 -

- 5 Auswahl der in den Beispielen genannten Folien und Folienverbunde, Erklärung der Abkürzungen:

- ALU : Aluminiumfolie, 40  $\mu$ , glänzende Seite wird kaschiert
- 10 PA : Polyamidfolie, ungereckt, 50  $\mu$   
PE : Polyethylen, 50  $\mu$ , gleitmittelhaltig, coronarisiert  
HD : sterilisationsfestes Polyethylen, 70  $\mu$ , coronarisiert
- 15 PETP : Polyesterfolie, 75  $\mu$   
PP : Polypropylen, 50  $\mu$ , gleitmittelhaltig, coronarisiert

- PA/PE = Verbund 1
- 20 PP/PE = Verbund 2  
PETP/PE = Verbund 3  
PETP/ALU = Verbund 4  
ALU/PE = Verbund 5

- 25 Auftragsmenge 2 - 3 g Klebstoff pro  $m^2$ .

- Die Auswahl der Prüfmuster erfolgt aus mindestens 20 m langen, um eine Hülse gewickelten Laminat von 30 - 100 cm Bahnbreite. Die Prüfmuster werden nach Abwickeln von 5 Wickellagen aus der Mitte der Verbundfolienbahn ausgeschnitten.
- 30

- Die Verbundfestigkeitsprüfungen erfolgen jeweils 24 Stunden, 72 Stunden und 1 Woche nach der Herstellung der Folien. Vom Zeitpunkt der Herstellung werden die Folien in einem klimatisierten Raum bei 23°C und 50 % Luftfeuchte gelagert.
- 35

**Prüfungsdurchführung:**

- 5 Je 15 mm breite Streifen der Lamine werden mit der Schlagschere auf ca. 30 cm Länge kantenparallel geschnitten. Die Verbundprüfung erfolgt als T-Schälung in Anlehnung an DIN 53289 mit einer VNGG-Prüfmaschine der Fa. Brugger, München, mit 100 mm/min Abzugsgeschwindigkeit auf mindestens 10 cm Prüflänge. Die Angaben erfolgen in Newton/15mm. Alle Ergebnisse sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

		Verbund 1	Verbund 2	Verbund 3
		24h/72h/7d	24h/72h/7d	24h/72h/7d
	M-1	0,2/3,0/3,9	0,2/5,5/5,9	0,2/2,2/2,1
	M-1a <	0,2/0,3/2,3	< 0,2/2,0/2,0	< 0,2/0,2/0,2
	M-2	0,6/4,0/4,0	1,5/5,1/6,0	2,5/4,1/4,3
20	M-2a	0,2/3,4/3,7	0,3/4,4/4,5	1,1/3,4/3,8
	M-2b	3,0/3,6/3,5	-	-
		Verbund 4	Verbund 5	
		24h/72h/7d	24h/72h/7d	
25	M-1	0,2/2,1/1,9	0,2/2,6/2,5	
	M-1a <	0,2/0,2/0,2	< 0,2/1,1/0,9	
	M-2	3,1/6,3/6,2	0,6/6,7/7,1	
	M-2a	1,0/3,8/4,5	0,2/3,8/5,8	

30

Die Beispiele M-1a und M-2a und M-2b sind nicht erfindungsgemäß; wie man sieht, sind die Festigkeiten bei Einbau der höheren Funktionalität in das Prepolymer höher.

35

## Migrationsuntersuchungen an Verbund 1

5

Die Bestimmung der Monomermigration von aromatischen Polyisocyanaten erfolgt in Anlehnung an die Methode nach Paragraph 35 LMBG (bestimmt werden primäre aromatische Amine). Der zu untersuchende Folienverbund wird als Rollenmuster im Klimaraum bei 23°C und 50 % rel. Feuchte gelagert. Nach 1, 2, 3, ...10 Tagen werden jeweils 10 Lagen Folienbahn abgewickelt und je zwei Prüflinge a 200 mm x 200 mm zur Herstellung der Prüfbeutel entnommen.

15

Die Prüfbeutel (145x145 mm) werden mit 100 ml destilliertem Wasser, beziehungsweise 100 ml 3 %iger Essigsäure gefüllt, verschweißt und bei 70°C für zwei Stunden gelagert. Unmittelbar nach der Lagerung werden die Beutel entleert und die Prüflebensmittel auf Raumtemperatur abgekühlt.

20

Der Nachweis der migrierten Polyisocyanate erfolgt durch Diazotierung der im Prüflebensmittel vorhandenen aromatischen Amine und anschließende Kupplung mit N-(1-Naphthyl)ethylendiamin. Zur quantitativen Bestimmung werden die Extinktionswerte der Kupplungskomponente gegen die jeweilige O-Probe vermessen, und die Werte anhand einer Eichkurve in µg Aniliniumhydrochlorid/50 ml Prüflebensmittel umgerechnet.

25

30

35

5	Tage	Prüflebensmittel: dest. Wasser			3%ige Essigsäure		
		M-1	M-2	M-2b	M-1	M-2	M-2b
	1	0,3	1,6	41	0,8	2,3	70
	2	0	0,9	23	0	0,9	32
	3	0	0	18	0	0	22
10	4	0	0	9,5	0	0	13
	7	0	0	3,5	0	0	3,5
	8	0	0	3,5	0	0	1,8
	9	0	0	1	0	0	0,6
	10	0	0	0	0	0	0
15							

Wie man sieht, sind die erfindungsgemäßen Verbunde nach drei Tagen migrationsfrei.

20

25

30

35

Patentansprüche

5

1. Lösungsmittelfreie, kurz nach der Herstellung niedrige Migrationswerte liefernde Beschichtungssysteme und Klebstoffsysteme aus Polyolen und Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren in einem  
10 Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,05 zu 1 bis 2,0 zu 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere aus Polyolgemischen der mittleren Funktionalität 2,05 bis 2,5 mit mindestens 90 Mol-% sekundären  
15 Hydroxylgruppen und Diisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,6 zu 1 bis 1,8 zu 1 aufgebaut sind.
- 20 2. Systeme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Aufbau der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere verwendete Polyol eine Mischung eines di- und trifunktionellen Polyols ist.
- 25 3. Systeme nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Aufbau der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere verwendete Diisocyanat 2,4-Toluylendiisocyanat ist.
- 30 4. Systeme nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Aufbau der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere verwendete Diisocyanat ein Diphenylmethandiisocyanat mit mehr als 90 % des 2,4'-Isomeren ist.

35

5. Systeme nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Aufbau der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere verwendete Diisocyanat IPDI ist.
6. Verwendung der Systeme nach Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von flexiblen Folienverbunden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02438

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.CL.5 C08G18/10; C08G18/48; C09J175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.5 C08G; C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,1 350 214 (3M) 16 December 1963 see page 2, column 1, line 50 - column 2, line 45; claims 1,7-10; example 3 ---	1-3,6
X	DE,A,2 438 948 (PERITECH) 26 February 1976 see page 2, line 1 - page 3, line 33; claims 1-3; examples 1,4 ---	1,2
A	EP,A,0 270 959 (HENKEL) 15 June 1988 see page 2, line 10 - page 6, line 22; claims 1-3; example 1 ---	1-3
A	EP,A,0 005 473 (BAYER) 28 November 1979 see claims; examples ---	1
-/--		



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"T" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 1992 (22.12.92)

Date of mailing of the international search report

05 January 1993 (05.01.93)

Name and mailing address of the ISA/  
EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 92/02438

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 118 065 (HENKEL) 12 September 1984 see claims	1
A	WO,A,9 113 753 (CMS GILBRETH PACKAGING) 19 September 1991 see claims	1-6
A	EP,A,0 150 444 (BAYER) 7 August 1985 cited in the application	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9202438  
SA 65886**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 22/12/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-1350214		CH-A- 462772 DE-A,C 1546400 GB-A- 1028911	19-05-71
DE-A-2438948	26-02-76	None	
EP-A-0270959	15-06-88	DE-A- 3641776 JP-A- 63154717 US-A- 5004794 ZA-A- 8709140	16-06-88 28-06-88 02-04-91 06-06-88
EP-A-0005473	28-11-79	DE-A- 2821001 JP-A- 54149785	15-11-79 24-11-79
EP-A-0118065	12-09-84	DE-A- 3306559 JP-A- 59164319 US-A- 4487910	30-08-84 17-09-84 11-12-84
WO-A-9113753	19-09-91	US-A- 5091239 AU-A- 7454391	25-02-92 10-10-91
EP-A-0150444	07-08-85	DE-A- 3401129 CA-A- 1255035 JP-A- 60161416 US-A- 4623709	18-07-85 30-05-89 23-08-85 18-11-86

**I. KLASSTIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS** (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C08G18/10; C08G18/48; C09J175/04

**II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE**Recherchierter Mindestprüfstoff<sup>7</sup>

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C08G ; C09J

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup>**III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup>**

Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	FR,A,1 350 214 (3M) 16. Dezember 1963 siehe Seite 2, Spalte 1, Zeile 50 - Spalte 2, Zeile 45; Ansprüche 1,7-10; Beispiel 3 ---	1-3,6
X	DE,A,2 438 948 (PERITECH) 26. Februar 1976 siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 33; Ansprüche 1-3; Beispiele 1,4 ---	1,2
A	EP,A,0 270 959 (HENKEL) 15. Juni 1988 siehe Seite 2, Zeile 10 - Seite 6, Zeile 22; Ansprüche 1-3; Beispiel 1 ---	1-3
A	EP,A,0 005 473 (BAYER) 28. November 1979 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1

<sup>9</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

**IV. BESCHEINIGUNG**

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22.DEZEMBER 1992

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

- 5. 01. 93

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

BOURGONJE A.F.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 118 065 (HENKEL) 12. September 1984 siehe Ansprüche ---	1
A	WO,A,9 113 753 (CMS GILBRETH PACKAGING) 19. September 1991 siehe Ansprüche ---	1-6
A	EP,A,0 150 444 (BAYER) 7. August 1985 in der Anmeldung erwähnt -----	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9202438  
SA 65886

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22/12/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-1350214		CH-A- 462772 DE-A, C 1546400 GB-A- 1028911	19-05-71
DE-A-2438948	26-02-76	Keine	
EP-A-0270959	15-06-88	DE-A- 3641776 JP-A- 63154717 US-A- 5004794 ZA-A- 8709140	16-06-88 28-06-88 02-04-91 06-06-88
EP-A-0005473	28-11-79	DE-A- 2821001 JP-A- 54149785	15-11-79 24-11-79
EP-A-0118065	12-09-84	DE-A- 3306559 JP-A- 59164319 US-A- 4487910	30-08-84 17-09-84 11-12-84
WO-A-9113753	19-09-91	US-A- 5091239 AU-A- 7454391	25-02-92 10-10-91
EP-A-0150444	07-08-85	DE-A- 3401129 CA-A- 1255035 JP-A- 60161416 US-A- 4623709	18-07-85 30-05-89 23-08-85 18-11-86

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82